

**Process for regenerating a liquid glycol after dehydrating natural gas**

**Patent number:** FR2743069  
**Publication date:** 1997-07-04  
**Inventor:** WAINTRAUB MAURICE LIONEL  
**Applicant:** PROCEDES ET SERVICES PROSER (FR)  
**Classification:**  
- **international:** C07C43/11; C07C41/40; C07C31/20; C07C29/76;  
B01D61/58; B01D61/36; B01D3/00; C10L3/10;  
B01D53/28  
- **european:** B01D3/14B; B01D53/26C; B01D53/28; B01D61/36;  
C07C29/76; C07C29/80; C07C41/36; C10L3/10  
**Application number:** FR19960000022 19960103  
**Priority number(s):** FR19960000022 19960103

**Report a data error here**

**Abstract of FR2743069**

Process for regenerating a liquid component of the glycol family, used in the dehydration of a gas, in particular natural gas comprises: (a) submitting glycol to a preliminary dehydration phase by atmospheric distillation; the novelty being (b) subsequently submitting the glycol to a purification stage by membrane pervaporation.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 743 069

(21) N° d'enregistrement national :

96 00022

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 07 C 43/11, C 07 C 41/40, 31/20, 29/76, B 01 D 61/58, 61/36, 3/00 // C 10 L 3/10, B 01 D 53/28

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.01.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.07.97 Bulletin 97/27.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : PROCEDES ET SERVICES PROSER SOCIETE ANONYME — FR.

(72) Inventeur(s) : WAINTRAUB MAURICE LIONEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : CABINET JOLLY.

(54) PROCEDE DE REGENERATION D'UN COMPOSE LIQUIDE DE LA FAMILLE DES GLYCOLS, UTILISE DANS LA DESHYDRATATION D'UN GAZ.

(57) L'invention concerne un procédé de régénération d'un composé liquide de la famille des glycols, utilisé dans la déshydratation d'un gaz, notamment de gaz naturel, procédé dans lequel on soumet le glycol à une phase de déshydratation préalable par distillation atmosphérique.

Selon l'invention, le glycol provenant de l'étape de distillation est ensuite soumis à une étape de purification par pervaporation membranaire.

FR 2 743 069 - A1



Procédé de régénération d'un composé liquide de la famille des glycols, utilisé dans la déshydratation d'un gaz.

La présente invention concerne un procédé de régénération d'un composé liquide de la famille des glycols, utilisé dans la déshydratation d'un gaz, notamment de gaz naturel.

Il est connu que le gaz naturel venant de production est saturé en eau et que la présence d'eau dans le gaz présente de sérieux inconvénients. En particulier :

- elle peut entraîner une corrosion des canalisations du réseau de transport du gaz ;
- elle peut également conduire à la formation d'hydrates solides, susceptibles d'obturer les vannes de contrôle, les instruments de mesure, voire les canalisations.

Une étape essentielle du traitement du gaz naturel est par conséquent la déshydratation de celui-ci et l'un des procédés couramment utilisés dans ce but emploie un glycol tel que le triéthylène glycol -ci-après désigné, en abrégé, par le terme glycol- qui présente un grand pouvoir d'absorption vis-à-vis de l'eau et qui permet d'abaisser la teneur en eau du gaz traité jusqu'à la valeur désirée. Dans ce but, le glycol très concentré, de l'ordre de 99 à 99,95 % en masse (dans ce qui suit les concentrations de glycol seront données systématiquement en % en masse) est mis en contact avec le gaz naturel dans une colonne d'absorption, où le glycol se charge en eau.

Le glycol circule en circuit fermé et il doit donc être régénéré avant d'être réutilisé.

Divers procédés de régénération ont été proposés dans ce but, mais en général, on commence par procéder à une distillation du glycol à la pression atmosphérique (voir, par exemple, US-A-3 105 748).

On obtient ainsi du glycol à une concentration de 99 %, à une température de 204°C au rebouilleur. En effet, en raison des risques de dégradation thermique du glycol, il n'est pas possible de le chauffer au-delà de 204°C, ni, par

conséquent, d'obtenir par régénération thermique une concentration supérieure à 99 % à la pression atmosphérique.

Il a donc été proposé de jouer sur les pressions de distillation pour améliorer ce procédé (voir, par exemple, US-A-3 824 177) ou de faire appel à des agents azéotropiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène, pour mieux éliminer l'eau (voir US-A-3 349 544).

Dans la pratique, dans une seconde étape, on soumet simplement à un strippeage le glycol ayant préalablement subi une distillation, en le faisant circuler à contre-courant d'un gaz dans une colonne de strippeage. Il est ainsi possible d'obtenir une concentration en glycol comprise entre 99 et 99,95 %, en fonction du débit de gaz de strippeage utilisé (voir, par exemple, US-A-3 105 748).

Cette phase de strippeage pose cependant des problèmes de pollution, du fait du rejet à l'atmosphère d'hydrocarbures, notamment de composés aromatiques, ou de gaz carbonique, lequel contribue à l'effet de serre de l'atmosphère terrestre.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient en proposant un procédé de régénération du glycol qui ne comporte pas de phase de strippeage et minimise par conséquent les rejets de gaz nuisibles dans l'atmosphère, tout en conduisant à un glycol régénéré présentant une concentration supérieure à 99 %.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de régénération d'un composé liquide de la famille des glycols, utilisé dans la déshydratation d'un gaz, notamment de gaz naturel, procédé dans lequel on soumet le glycol à une phase de déshydratation préalable par distillation atmosphérique, ce procédé étant caractérisé en ce que le glycol provenant de l'étape de distillation est ensuite soumis à une étape de purification par pervaporation membranaire.

Au sens de la présente invention, on désigne par glycol un composé choisi dans le groupe constitué par l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le tétraéthylène glycol.

La pervaporation membranaire est une technique bien connue de l'homme de l'art. Dans la présente application, elle présente l'avantage de ne donner lieu à aucun rejet de polluants à l'atmosphère, contrairement au strippage.

5 Le module de pervaporation utilisé pourra comprendre une ou plusieurs membranes.

Le glycol provenant de la pervaporation membranaire aura une teneur en glycol supérieure à 99 % et pouvant atteindre 99,95%.

10 Le rejet d'hydrocarbures à l'atmosphère sera ainsi minimisé avec le procédé conforme à l'invention, qui n'utilise pas de strippage.

15 Dans une forme de mise en oeuvre préférée de l'invention, le perméat de la phase de pervaporation sera condensé et la fraction liquide ainsi obtenue sera mélangée à la charge à traiter en amont de la phase de distillation de celle-ci.

20 La distillation du glycol pourra être effectuée à la pression atmosphérique, à une température appropriée au type de glycol utilisé, par exemple à 204°C dans le cas du triéthylène glycol.

25 Une forme de mise en oeuvre de l'invention va être décrite ci-après plus en détail en référence à la figure unique du dessin annexé, qui est un diagramme illustrant les différentes phases de traitement du glycol.

30 La charge de glycol à forte teneur en eau à traiter arrive par la ligne 1 dans un échangeur thermique 2, alimenté par ailleurs par la ligne 16, comme on le verra ci-après, en glycol chaud régénéré à une concentration supérieure à 99 %, qui réchauffe la charge à traiter et l'amène à une température d'environ 70°C.

35 Cette charge est ensuite transférée par la ligne 3 à un ballon de dégazage 4, soumis à une pression de l'ordre de 5 bar absolu ( $5 \cdot 10^5$  Pa absolu), de manière à libérer sous forme de gaz une partie des hydrocarbures contenus dans le glycol liquide.

La charge sortant du ballon 4 est envoyée par la ligne 5

à un échangeur 6, où elle est réchauffée à une température d'environ 143°C par du glycol régénéré à 99 %, alimentant l'échangeur 6 par une ligne 7, comme on le verra ci-après.

La charge quitte l'échangeur 6 par une ligne 8 et vient 5 alimenter une colonne de distillation 9, où elle est soumise à une régénération préliminaire, par élimination sous forme de vapeurs d'une fraction de l'eau qu'elle contient. La colonne 9 fonctionne à pression atmosphérique, de même que le rebouilleur 10 associé et le ballon de stockage 11, vers 10 lequel la charge ainsi enrichie à 99 % en glycol est évacuée par la ligne 7, après avoir traversé l'échangeur thermique 6, où elle réchauffe la charge à régénérer.

Dans le rebouilleur 10, la majeure partie de l'eau et 15 des produits plus volatils que le glycol est vaporisée et évacuée en tête de la colonne 9 par la ligne 12, tandis que la charge enrichie en glycol est évacuée par gravité dans le conduit 7. Le bain contenu dans le rebouilleur 10 de la colonne de distillation 9 est chauffé à une température adaptée au glycol utilisé, par exemple à 204°C dans le cas 20 du triéthylène glycol, par échange thermique avec une ligne 13 dans laquelle circule un fluide caloporeur, la ligne 13 étant noyée dans le bain du rebouilleur 10. D'autres façons de chauffer le bain de glycol consistent à utiliser des tubes à feu ou des réchauffeurs électriques.

La charge partiellement régénérée à 99 % et stockée dans 25 le ballon 11 est évacuée de celui-ci par la ligne 14, qui l'achemine vers un module de pervaporation 15, à une ou plusieurs membranes. La charge liquide à traiter circule d'un côté de la membrane, tandis que de l'autre côté de la membrane est maintenu un vide partiel de l'ordre de 0,2 bar absolu ( $0,2 \cdot 10^5$  Pa absolu) par une pompe à vide 23 (voir ci-après). Sous l'effet de la dépression, l'eau contenue dans 30 le glycol est absorbée par la membrane, diffuse dans celle-ci et désorbe de l'autre côté.

Le glycol ainsi purifié à plus de 99 % est évacué du module 15 par la ligne 16 vers l'échangeur 2, où il 35 préchauffe la charge à régénérer, et peut ensuite être

recyclé au dispositif dans lequel le glycol est utilisé, par exemple pour déshydrater du gaz naturel.

Le perméat sortant du module de pervaporation 15 par la ligne 17 passe dans l'échangeur de chaleur 18, agissant comme condenseur, puis est introduit par la ligne 19 dans un séparateur 20.

Le liquide récupéré par la ligne 21 à la base du séparateur 20 est mélangé au glycol circulant dans la ligne 8, pour être traité dans la colonne de distillation 9. Les vapeurs sortant en tête du séparateur 10 par la ligne 22 sont refoulées par la pompe à vide 23 vers une ligne d'évacuation 24.

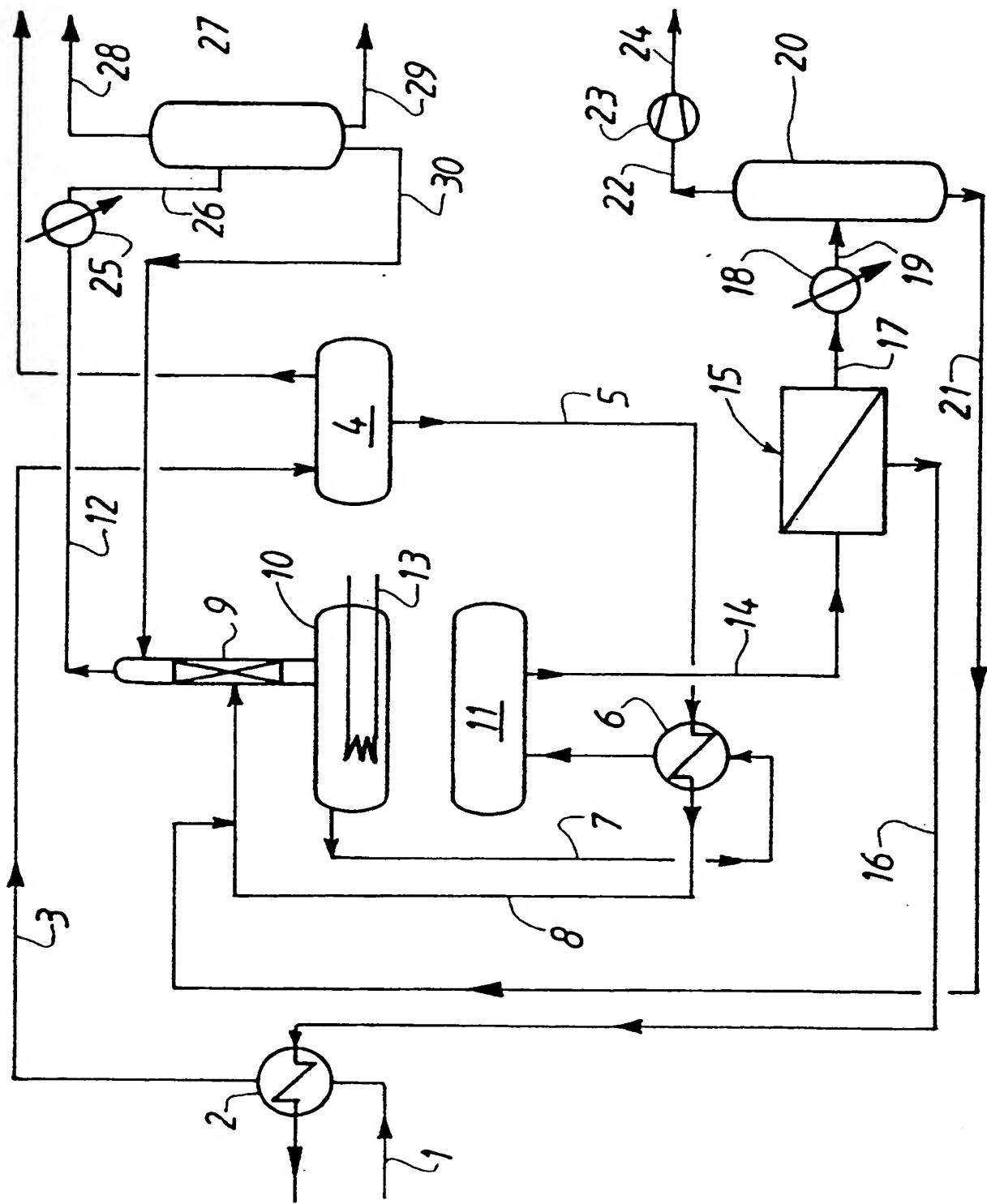
Les vapeurs sortant de la colonne de distillation 9 par la ligne 12 passent par un échangeur de chaleur 25, qui assure leur condensation partielle ou totale, et le flux sortant de cet échangeur est amené par la ligne 26 à un séparateur 27. Les vapeurs sont évacuées en tête de cet échangeur par la ligne 28, tandis qu'une fraction du liquide est évacuée à la partie inférieure par la ligne 29, le reste du liquide étant renvoyé par la ligne 30 à la colonne de distillation 9 pour assurer le reflux nécessaire au bon fonctionnement de cette colonne.

Bien que l'invention ait été décrite dans son application à la régénération du triéthylène glycol, elle s'applique à l'évidence à la régénération d'autres composés liquides de la famille des glycols, notamment au monoéthylène glycol, au diéthylène glycol et au tétraéthylène glycol.

**Revendications**

1. Procédé de régénération d'un composé liquide de la famille des glycols, utilisé dans la déshydratation d'un gaz, notamment de gaz naturel, procédé dans lequel on soumet le glycol à une phase de déshydratation préalable par distillation atmosphérique, ce procédé étant caractérisé en ce que le glycol provenant de l'étape de distillation est ensuite soumis à une étape de purification par pervaporation membranaire.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le perméat provenant de la phase de pervaporation membranaire est condensé et la fraction liquide ainsi obtenue est mélangée à la charge à traiter en amont de la phase de distillation.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la phase de distillation préliminaire de la charge à traiter est conduite à la pression atmosphérique.
- 20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les vapeurs provenant de la distillation atmosphérique sont condensées et en ce qu'une partie au moins du liquide obtenu est recyclée au reflux à la colonne de distillation.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le glycol traité est le triéthylène glycol.

111



REPUBLIQUE FRANÇAISE

2743069

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 523057  
FR 9600022

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	US-A-3 824 177 (J.D. HONERKAMP, ET AL.) * le document en entier * ---	1	
D,A	US-A-3 105 748 (W. STAHL) * le document en entier * ---	1	
D,A	US-A-3 349 544 (J.L. ARNOLD, ET AL.) * le document en entier * ---	1	
A	US-A-4 802 988 (C.R. BARTELS, ET AL.) * le document en entier * -----	1	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)	
		C07C B01D	
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
EPO FORM 302 (02/92) (POC13)	5 Septembre 1996	English, R	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul			
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie			
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général			
O : divulgarion non écrite			
P : document intercalaire			